PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-307116

(43) Date of publication of application: 05.11.1999

(51)Int.CI. -

H01M 10/30 H01M 4/24

H01M 4/62

(21)Application number: 10-113564

(71)Applicant:

SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

23.04.1998

(72)Inventor:

SHINYASHIKI MASATAKA

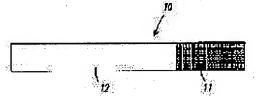
HOSODA MASAHIRO

(54) CADMIUM NEGATIVE ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxygen gas absorbing performance improving effect by virtue of carbon coating while restraining harmful influence of the carbon coating.

SOLUTION: A carbon aqueous solution in which 1.00 pts.wt. of polytetrafluoroethylene(PTFE) as a binder and 3.00 pts.wt. of acetylene black as carbon powder are dissolved is applied to the surface of an outermost peripheral part 11 to become the outermost periphery when a base negative electrode 10 and a positive electrode is spirally wound with a separator in between. If carbon in an amount of 0.005-0.6 mg/cm2 is stuck on both surfaces of the outermost peripheral part 11 by the coating of the carbon aqueous solution, an oxygen gas absorbing performance improving effect can be provided while restraining harmful influence of the carbon coating.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]-

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-307116

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶		設別記号	F I	•	
H01M	10/30		H 0 1 M 10/30	. Z	
	4/24		4/24	G	
	4/62		4/62	C.	•

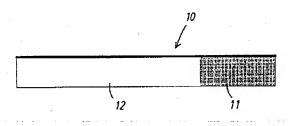
		審査請求	未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)
(21)出願番号	特顧平10-113564	(71)出顧人	000001889 三洋電機株式会社
(22)出顧日	平成10年(1998) 4月23日	(72)発明者	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 新屋敷 昌孝 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋軍機株式会社内
		(72)発明者	細田 正弘 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 長谷 照一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用カドミウム負極

(57)【要約】

【課題】 カーボン塗着の弊害を抑制しつつ、カーボン 塗着による酸素ガス吸収性能向上効果が得られるように する。

【解決手段】 ベース負極10の正極とセパレータを介して渦巻状に巻回したときの最外周となる最外周部11の表面に、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラック3.00重量部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には0.005~0.6mg/cm²のカーボンを付着させると、カーボン塗着の弊害を抑制しつつ、カーボン塗着による酸素ガス吸収性能向上効果が得られるようになる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カドミウム活物質を主体とする負極と正極とをセパレータを介して渦巻状に巻回して形成された渦巻状電極体を備えたアルカリ蓄電池用カドミウム負極であって

前記カドミウム負極を前記渦巻状に巻回された渦巻状電極体の最外周部に位置するように配置するとともに、前記カドミウム負極の前記最外周部に位置する部分はカーボンが塗着されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用カドミウム負極。

【請求項2】 前記カーボンはアセチレンブラックあるいはケッチェンブラックから選択したことを特徴とする 請求項1に記載のアルカリ蓄電池用カドミウム負極。

【請求項3】 前記カドミウム負極の前記最外周部に位置する部分に塗着されたカーボンは単位面積 (cm^2) 当たり $0.005\sim0.6m$ gとしたことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のアルカリ蓄電池用カドミウム負極。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はニッケルーカドミウム蓄電池に用いるカドミウム負極に関するものである。 【0002】

【従来の技術】従来、ニッケルーカドミウム蓄電池に用いるカドミウム負極には、ニッケル粉末を焼結して形成した多孔性焼結基板に酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる負極活物質を充填した焼結式負極と、酸化カドミウムあるいは水酸化カドミウムよりなる負極活物質と合成繊維、糊料等とを混練してペースト状としてパンチングメタル等の導電性芯体(基板)に塗着した 30 非焼結式負極とがある。

【0003】近年、アルカリ蓄電池の高容量化、大電流 充放電特性、長寿命化などの要求が高まり、これらの要 求に応えるために種々の改良が行われた。例えば、高容 量化については、活物質の充填密度を増加させること、 あるいは正・負極を分離するセパレータを薄型化するこ とにより、その目的が達成されるようになった。

【0004】しかしながら、高容量化のために高密度に活物質を充填した場合、電極内で電解液を保持するための空間(残空間)が活物質に占有されて、電極内で保持すべき電解液量が減少することとなる。このため、電解液と接触する活物質量が減少して、負極での充放電反応を円滑に進行させることが困難となり、充放電サイクルの進行に伴い、放電できない金属カドミウムが蓄積されるようになる。

【00.0.5】この結果、酸素ガス吸収性能が低下した り、あるいは活物質利用率が低下して充放電特性が悪化 する等の問題を生じるため、高容量化と大電流充放電特 性の両方の要求を満足させることは非常に困難なことで ある。 【0006】そこで、カドミウム負極の酸素ガス吸収性能を向上させる方法として、カドミウム負極の全表面にカーボンを塗着してカーボンによる導電層を設けることが特公平2-50585号公報において提案された。この特公平2-50585号公報において提案された方法にあっては、カドミウム負極表面の導電性が向上するために、電気的ガス吸収反応を促進することが可能となって、電池内部のガス圧力の上昇を防止して、電池の寿命を長くすることができるようになる。

10 [0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した特公平2-50585号公報において提案された方法にあっては、カーボンをカドミウム負極の全表面に塗着するため、高率(ハイレート)で充・放電を行うと、カーボン被膜がカドミウム負極表面での化学反応を阻害して過電圧を生じる。このため、充電電圧が上昇したり、放電電圧が低下してしまうという恐れが生じる。

【0008】また、カーボンを多量に塗着すると、カーボンが充電時に発生した酸素と反応して炭酸根となり、フルカリ電解液中に溶け込んで電解液の濃度の低下を招来して、結局は電池容量が低下するという問題も生じた。逆に、このような弊害をさけるために、微量のカーボンをカドミウム負極の全表面に塗着するようにすると、カドミウム負極表面におけるカーボン濃度が低くなるため、導電性向上効果が薄れて酸素ガスの吸収反応が促進されないという問題を生じる。

[0009]

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】そこで、本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、カーボン塗着の弊害を抑制しつつ、カーボン塗着による酸素ガス吸収性能向上効果が得られるようにすることをその目的とするものである。このため、本発明のアルカリ蓄電池用カドミウム負極は、カドミウム負極を渦巻状に巻回された渦巻状電極体の最外周部に位置するように配置するとともに、カドミウム負極の最外周部に位置する部分はカーボンが塗着されているようにしている。

【0010】カドミウム負極を渦巻状に巻回された渦巻状電極体の最外周部に配置すると、この最外周部のカドミウム負極は片面のみが正極と対向することとなる。このため、充電時にこの最外周部のカドミウム負極と対向する正極とが反応する活物質量(反応量)は内周部のカドミウム負極に比較して半分程度に減少するため、充電反応により生成される金属カドミウム量も減少する。そこで、本発明においては、渦巻状電極体の最外周部に配置されたカドミウム負極のみにカーボンを塗着するようにしている。

【0011】このように、カドミウム負極の最外周部に 配置された部分のみにカーボンを塗着するようにする 50 と、この部分の導電性が向上して充電反応が促進されて 金属カドミウムの生成量が増大する。このため、この部 分の金属カドミウムと酸素ガスとの接触が容易となっ て、酸素ガスの吸収性能が向上する。つまり、カーボン をカドミウム負極の全体に塗着するのではなく、渦巻状 に巻き取られた際の最外周部に位置する部分のみに塗着 するので、内周部のカドミウム負極にはカーボン膜がな いため、高率 (ハイレート) で充・放電を行った際にカ ーボン膜が反応を阻害することがなくなり、過電圧が生 じるということも起こらない。なお、内周部のカドミウ ム負極にカーボンを塗着しなくても、この部分は両面で 10 正極と対向しているため、ガス吸収に必要な十分な金属 カドミウムが生成されて、ガス吸収機能が確保できる。 【0012】そして、カドミウム負極の最外周部に配置 された部分のみにカーボンを塗着する場合であっても、 カーボンの塗着量が多すぎると、このカーボンが充電時 に発生した酸素と反応して炭酸根となり、アルカリ電解 液中に溶け込んで電解液の濃度の低下を招来して、結局 は電池容量の低下を招くことがあるが、カーボンの塗着 量を単位面積 (cm²) 当たり0.005~0.6mg とすることにより、電池容量の低下を防止できるように 20 なる。このように少量のカーボンであっても、カドミウ ム負極の渦巻状に巻回された渦巻状電極体の最外周部に 配置された部分のみに塗着することで、カーボン濃度の 低下を抑えて、導電性を維持し、酸素ガス吸収反応を促 進することができるようになる。

[0013]

【発明の実施の形態】ついで、本発明の実施の形態を以 下の順序で説明する。

【0014】1.カドミウム負極の作製

まず、パンチングメタルからなる極板芯体の表面にニッ 30 ケル焼結多孔体 (多孔度80%)を形成した後、化学含 浸法により所定量のカドミウム活物質をニッケル焼結多 孔体内に充填する。即ち、ニッケル焼結多孔体を硝酸カケ ドミウムに含浸した後、アルカリ処理を行って、水酸化 カドミウムを生成させるという工程を数回繰り返すこと によって、所定量のカドミウム活物質(水酸化カドミウ ムを主体とする負極活物質)をニッケル焼結多孔体内に 充填する。ついで、この活物質を充填した電極をアルカ リ水溶液 (例えば、水酸化カリウム水溶液 (KOH)) 中に配置して、充放電を行うことにより化成した後、水 40 洗、乾燥してベース負極10を作成する。

【0015】実施例1

このベース負極10の図示しない正極とセパレータを介 して渦巻状に巻回したとき、渦巻状電極体の最外周とな る最外周部11の表面に、水100重量部に対して結着 剤としてのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラ ック(電気化学工業製:デンカブラック)3.00重量 部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカー ボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には単位 50 圧を測定すると、下記の表1に示すような結果となっ

面積当たり0.03mg/cm2のカーボンが付着す る。この後、乾燥して実施例1の負極aを作製する。 【0016】比較例1

上述したベース負極10の全表面11,12に、水10 0 重量部に対して結着剤としてのボリテトラフルオロエ チレン (PTFE) 1.00重量部を分散させた水溶液 を塗着する。このカーボンなしの負極を乾燥して比較例 1の負極bを作製する。

【0017】比較例2

上述したベース負極10の全表面11,12に、水10 〇重量部に対して結着剤としてのポリテトラフルオロエ チレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末とし てのアセチレンブラック(電気化学工業製:デンカブラ ック) 3.00重量部とを溶解させたカーボン水溶液を **塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、ベース負** 極10の全両表面には単位面積当たり0.03mg/c m²のカーボンが付着する。この後、乾燥して比較例2 の負極cを作製する。

【0018】比較例3

上述したベース負極10の図示しない正極とセパレータ を介して渦巻状に巻回したときの内周となる内周部12 の表面に、水100重量部に対して結着剤としてのポリ テトラフルオロエチレン (PTFE) 1. 00重量部と カーボン粉末としてのアセチレンブラック(電気化学工 業製:デンカブラック)3.00重量部とを溶解させた カーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着 により、内周部12の両面には単位面積当たり0.03 mg/cm²のカーボンが付着する。この後、乾燥して 比較例3の負極dを作製する。

【0019】4. 密閉型ニッケルーカドミウム蓄電池の 作製

以上のようにして作製したa,b,c,dの4種類のカ ドミウム負極に部分充電により所定量の予備充電(プリ チャージ)を施し、こうしてプリチャージを施したカド ミウム負極と焼結式ニッケル正極板とをナイロン不織布 製のセパレータを介して対向するように卷回して4種類 の渦巻状電極体とし、これらの4種類の渦巻状電極体を それぞれ外装缶内に挿入した後、30重量%の水酸化力 リウム水溶液(KOH)を注液し、密閉して、電池A (実施例1)、電池B(比較例1)、電池C(比較例 2)、電池D(比較例3)の4種類のニッケルーカドミ ウム蓄電池 (公称容量が1700mAhのもの)を作製 した。

【0020】5. 内圧上昇試験

ついで、上述したようにして作製したA、B、C、Dの 4種類のニッケルーカドミウム蓄電池を用いて、室温 (25°C)で9Aの電流で充電を行い、ピーク電圧を越 えた後、10mVだけ電圧が低下した時点で電圧をカッ ト (ーデルタ V 方式) し、ピーク電圧時点での電池の内

た。 【0021】 *【表1】

		*		
電池種類	電池A	電池B	電池C	電池D
電池内圧 (MPa)	0.25	0.60	0.22	0.50

【0022】上記表1より明らかなように、電池B(比較例1)のようにカーボンを塗着していないカドミウム負極を用いた電池にあっては電池内圧が非常に高いが、電池A(実施例1)、電池C(比較例2)、電池D(比較例3)のようにカーボンを塗着したカドミウム負極を用いた電池にあっては、電池内圧が減少する。ただし、電池D(比較例3)はガス吸収に必要な十分な金属カドミウムが生成する内周部12のみにカーボンを塗着しているため、内圧上昇の減少効果も僅かであることが分かる。

【0023】一方、電池A(実施例1)のように渦巻状電極体とした場合に最外周となる最外周部11のみにカーボンを塗着したカドミウム負極を用いた電池にあっては、正極と片側のみが対向している最外周部11の導電性が向上するために、ガス吸収に必要な十分な金属カドミウムが生成されて、カドミウム負極全体にカーボンを塗着した電池C(比較例2)とほぼ同等の内圧上昇の減ケ少効果が得られることが分かる。

【0024】6. サイクル試験

ついで、上述したようにして作製したA、B、C、Dの4種類のニッケルーカドミウム蓄電池を用いて、室温(25℃)で9Aの電流で充電を行い、ピーク電圧を越えた後、10mVだけ電圧が低下した時点で電圧をカット(ーデルタV方式)し、1時間充電を休止した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで放電を行う。その後、1時間放電を休止した後、再び上記と同様な条件で充電を行うというサイクル試験を行うと、図2に示すような結果となった。なお、図2は充放電サイクル数に対する電池容量を示している。

【0025】図2より明らかなように、電池B(比較例1)、電池C(比較例2)、電池D(比較例3)は電池容量が劣化していることが分かる。これは電池B(比較例1)はカーボンを塗着していないカドミウム負極を用いたことにより、ガス吸収性能が悪いことに起因して電池内圧上昇が生じて、安全弁が作動したことに伴い、電池内部の電解液が電池外に放出されて電池容量の低下が生じたものと考えられる。

【0026】また、カドミウム負極全体に高濃度のカーボンを塗着した電池C(比較例2)およびカドミウム負 極の渦巻状電極体の内周部12に高濃度のカーボンを塗着した電池D(比較例3)にあっては、充電時に発生した酸素ガスがカーボンと反応して炭酸根となり、この炭酸根がアルカリ電解液中に溶け込んで電解液濃度の低下※50

※を招来して電池容量が劣化したと考えられる。

【0027】一方、電池A(実施例1)は充放電サイクルによる電池容量の劣化がないことが分かる。これは、電池A(実施例1)のように渦巻状電極体とした場合に最外周になる最外周部11にカーボンを塗着したカドミウム負極を用いると、カドミウム負極全体としてのカーボンの塗着量が減少するため、充電時に発生した酸素ガスとカーボンとの反応が少なくなって、炭酸根の生成量も少なくて容量が劣化しないと考えられる。

【0028】7. カーボン塗着量の検討 実施例2

上述したベース負極10の図示しない正極とセパレータを介して渦巻状に巻回したとき、渦巻状電極体の最外周となる最外周部11の表面に、水100重量部に対して結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラック(電気化学工業製:デンカブラック)0.3重量部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には単位面積当たり0.003mg/cm²のカーボンが付着する。この後、乾燥して実施例2の負極eを作製する。【0029】実施例3

)上述したベース負極10の図示しない正極とセパレータを介して渦巻状に巻回したとき、渦巻状電極体の最外周となる最外周部11の両表面に、水100重量部に対して結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラック(電気化学工業製:デンカブラック)0.5重量部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には単位面積当たり0.005mg/cm²のカーボンが付着する。この後、乾燥して実施例3の負極fを作製する。

【0030】実施例4

上述したベース負極10の図示しない正極とセパレータを介して渦巻状に巻回したとき、渦巻状電極体の最外周となる最外周部11の両表面に、水100重量部に対して結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラック(電気化学工業製:デンカブラック)60重量部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には単位面積当たり0.6mg/cm²のカーボンが付着する。この後、乾燥して実施例4の負極gを作製する。

【0031】実施例5

上述したベース負極10の図示しない正極とセパレータを介して渦巻状に巻回したとき、渦巻状電極体の最外周となる最外周部11の両表面に、水100重量部に対して結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)1.00重量部とカーボン粉末としてのアセチレンブラック(電気化学工業製:デンカブラック)100重量部とを溶解させたカーボン水溶液を塗着する。このカーボン水溶液の塗着により、最外周部11の両面には単位面積当たり1mg/cm²のカーボンが付着する。この後、乾燥して実施例5の負極hを作製する。

【0032】ついで、上述のようにして作製したe, f, g, hの4種類のカドミウム負極に部分充電により 所定量の予備充電(プリチャージ)を施し、こうしてプリチャージを施したカドミウム負極と焼結式ニッケル正 極板とをナイロン不織布製のセパレータを介して対向するように巻回して4種類の電極体とし、これらの4種類*

*の電極体をそれぞれ外装缶内に挿入した後、30重量%の水酸化カリウム水溶液(KOH)を注液し、密閉して、電池E(実施例2)、電池F(実施例3)、電池G(実施例4)、電池H(実施例5)の4種類のニッケルーカドミウム蓄電池(公称容量が1700mAhのもの)を作製した。

【0033】ついで、上述したようにして作製したE, F, G, Hの4種類のニッケルーカドミウム蓄電池を用いて、室温(25℃)で9Aの電流で充電を行い、ピーク電圧を越えた後、10mVだけ電圧が低下した時点で電圧をカット(ーデルタV方式)し、ピーク電圧時点での電池の内圧を測定すると、下記の表2に示すような結果となった。なお、表2においては、前述した電池A(実施例1)も併せて示している。

[0034]

【表2】

1	電池種類	電池A	電池E			電池H	
	電池内圧 (MP a)	0.25	0.58	0.40	0.25	0.24	

【0035】上記表2より明らかなように、電池A(実施例1)、電池F(実施例3)、電池G(実施例4)および電池H(実施例5)は電池内圧が減少しているが、電池E(実施例2)は電池内圧が増大していることが分かる。これは、電池A(実施例1:カーボンの付着量が0.03mg/cm²のもの)、電池F(実施例3:カーボンの付着量が0.005mg/cm²のもの)、電池G(実施例4:カーボンの付着量が0.6mg/cm30²のもの)および電池H(実施例5:カーボンの付着量が1mg/cm²のもの)のように、渦巻状電極体とした場合に最外周部11に塗着したカーボン量が多いとカーボン濃度も高いため、ガス吸収に必要な十分な金属カドミウムが生成すると考えられる。

【0036】一方、電池E(実施例2:カーボンの付着 量が0.003mg/cm²のもの)のように、渦巻状 mg 電極体とした場合に最外周部11に塗着したカーボン量 が少ないとカーボン濃度も低いため、ガス吸収に必要な 十分な金属カドミウムが生成しないためと考えられる。 40 【0037】ついで、上述したようにして作製したE, F,G,Hの4種類のニッケルーカドミウム蓄電池を用 いて、室温(25℃)で9Aの電流で充電を行い、ピー ク電圧を越えた後、10mVだけ電圧が低下した時点で 電圧をカット(一デルタV方式)し、1時間充電を休止 した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで たと した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで たと した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで たと した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで たと した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで たと した後、15Aの電流で電池電圧が0.8Vになるまで なと な電を行う。その後、1時間放電を休止した後、再び上 記と同様な条件で充電を行うというサイクル試験を行う と、図3に示すような結果となった。なお、図3においては、充放電サイクル数に対する電池容量を示してお ※50 る。

※り、前述した電池A(実施例1)も併せて示している。 【0038】図3より明らかなように、電池A(実施例1:カーボンの付着量が0.03mg/cm²のもの)、電池F(実施例3:カーボンの付着量が0.005mg/cm²のもの)、電池G(実施例4:カーボンの付着量が0.6mg/cm²のもの)は充放電サイクルにおける容量の劣化が認められないことが分かる。これはカドミウム負極全体としてのカーボンの塗着量が減少するためた、容量が劣化しないと考えられる。 【0039】一方、電池E(実施例2:カーボンの付着

【0039】一方、電池E(実施例2:カーボンの付着量が0.005mg/cm²のもの)および電池H(実施例5:カーボンの付着量が1mg/cm²のもの)は充放電サイクルにおける容量の劣化が認められる。これは、電池Eにあっては、カーボンの付着量が0.005mg/cm²と少ないために、ガス吸収性能が低下することに起因して電池内圧上昇が生じて、安全弁が作動したことに伴い、電池内部の電解液が電池外に放出されて電池容量の低下が生じたものと考えられる。また、電池Hにあっては、カーボンの付着量が1mg/cm²と多いために、充電時に発生した酸素ガスがカーボンと反応して炭酸根となり、この炭酸根がアルカリ電解液中に溶け込んで電解液濃度の低下を招来して電池容量が低下したと考えられる。

【0040】このことから、カーボンの付着量を0.005~0.6 mg/c m²の範囲にすれば、カーボンの 塗着による弊害を抑制しつつ、大電流充放電時の酸素が ス吸収性能を向上させることが可能となることが分かる。

9

【0041】上述したように、本発明のアルカリ蓄電池 用カドミウム負極にあっては、渦巻状電極体の最外周部 に配置されたカドミウム負極のみにカーボンを塗着する ようにしている。このように、カドミウム負極の最外周 部に配置された部分のみにカーボンを塗着するようにし ているので、この部分の導電性が向上して充電反応が促 進されて金属カドミウムの生成量が増大する。

【0042】このため、この部分の金属カドミウムと酸素ガスとの接触が容易となって、酸素ガスの吸収性能が向上する。つまり、カーボンをカドミウム負極の全体に塗着するのではなく、渦巻状に巻き取られた際の最外周部に位置する部分のみに塗着しているので、内周部のカドミウム負極にはカーボン膜がないため、高率(ハイレート)で充・放電を行った際にカーボン膜が反応を阻害することがなくなり、過電圧が生じるということも起こ

らない。この結果、酸素ガス吸収性能が向上するととも に、充・放電サイクルに伴う容量の劣化も防止できるようになる。

10

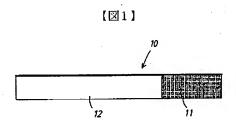
【0043】なお、上述した実施形態においては、カーボンとしてアセチレンブラックを用いる例について説明したが、ケッチェンブラックなどの他の種類のカーボンを用いても同様な結果が得られることを確認している。

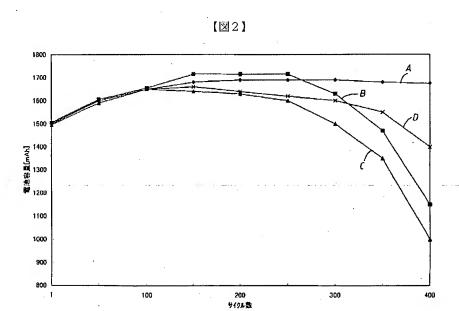
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のカドミウム負極を模式的に示す図で 10 ある。

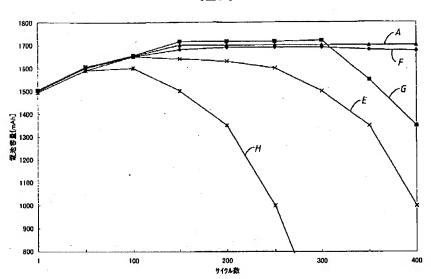
【図2】 ニッケルーカドミウム蓄電池を構成した場合のサイクル数と電池容量の関係を示す図である。

【図3】 図2と同様なニッケルーカドミウム蓄電池を 構成した場合のサイクル数と電池容量の関係を示す図で ある。









* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the cadmium negative electrode for alkaline batteries equipped with a spiral electrode object formed by ****(ing) spirally a negative electrode and a positive electrode which make a cadmium active material a subject through a separator. A portion located in said outermost periphery of said cadmium negative electrode while arranging said cadmium negative electrode so that it may be located in the outermost periphery of said spiral electrode object ****(ed) spirally is a cadmium negative electrode for alkaline batteries characterized by applying carbon.

[Claim 2] Said carbon is a cadmium negative electrode for alkaline batteries according to claim 1 characterized by choosing

from acetylene black or KETCHIEN black.

[Claim 3] Carbon with which a portion located in said outermost periphery of said cadmium negative electrode was plastered is a cadmium negative electrode for alkaline batteries according to claim 1 or 2 characterized by considering as 0.005-0.6mg of unit area (cm2) hits.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

F00011

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the cadmium negative electrode used for a nickel cadmium battery.

[0002]

[0009]

[Description of the Prior Art] There is a non-sintering negative electrode with which kneaded conventionally the sintering type negative electrode which filled up the cadmium negative electrode used for a nickel cadmium battery with the negative-electrode active material which becomes the porous sintered carrier which sintered and formed nickel powder from cadmium oxide or cadmium hydroxide, the negative-electrode active material which consists of cadmium oxide or cadmium hydroxide, the synthetic fiber, the thickening agent, etc., and conductive axes (substrate), such as a punching metal, were plastered as the shape of a paste.

[0003] In recent years, the demand of high-capacity-izing of an alkaline battery, a high current charge-and-discharge property, reinforcement, etc. increased, and various amelioration was performed in order to meet these demands. For example, about high capacity-ization, the purpose came to be attained making the pack density of an active material increase, or by thin-shape-izing the separator which separates positive and a negative electrode.

[0004] However, when high density is filled up with an active material for high-capacity-izing, the space (rest of space) for holding the electrolytic solution within an electrode will be occupied by the active material, and the amount of electrolytic solutions which should be held within an electrode will decrease. For this reason, the amount of active materials in contact with the electrolytic solution decreases, it becomes difficult to advance smoothly the charge-and-discharge reaction in a negative electrode, and the metal cadmium which cannot discharge comes to be accumulated with advance of a charge-and-discharge cycle.

[0005] Consequently, since oxygen gas absorptivity ability falls or the problem of an active material utilization factor falling and a charge-and-discharge property getting worse is produced, it is very difficult to satisfy the demand of both high-capacity-izing and a high current charge-and-discharge property.

[0006] Then, plastering all the surfaces of a cadmium negative electrode with carbon, and preparing the conductive layer by carbon in them as a method of raising the oxygen gas absorptivity ability of a cadmium negative electrode, was proposed in JP,2-50585,B. If it is in the method proposed in this JP,2-50585,B, in order that the conductivity of the cadmium negative-electrode surface may improve, it becomes possible to promote an electric gas absorption reaction, the rise of the gas pressure inside a cell can be prevented, and the life of a cell can be lengthened.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if it is in the method proposed in JP,2-50585,B mentioned above and ** and discharge are performed at high rate (high rate) in order to plaster all the surfaces of a cadmium negative electrode with carbon, a carbon coat will check the chemical reaction in the cadmium negative-electrode surface, and will produce an overvoltage. For this reason, a possibility that charge voltage may rise or discharge voltage may fall arises.

[0008] Moreover, when carbon was applied so much, it reacted with the oxygen which carbon generated at the time of charge, and became a carbonic acid root, and it melted into the alkali electrolytic solution, the fall of the concentration of the electrolytic solution was invited, and the problem that cell capacity fell after all was also produced. On the contrary, if all the surfaces of a cadmium negative electrode are plastered with the carbon of a minute amount in order to avoid such evil, since the carbon concentration in the cadmium negative-electrode surface will become low, the problem that the conductive improvement effect fades and the absorption reaction of oxygen gas is not promoted is produced.

[0010] When a cadmium negative electrode is arranged to the outermost periphery of the spiral electrode object ****(ed) spirally, as for the cadmium negative electrode of this outermost periphery, only one side will counter with a positive

Http://www4.ipui.jpu.gu.jp/cgr-pn/rtian_wcu_cg

electrode. For this reason, in order that the amount of active materials (reacting weight) to which the cadmium negative electrode of this outermost periphery and the positive electrode which counters react at the time of charge may decrease to a one half degree as compared with the cadmium negative electrode of the inner circumference section, the amount of metal cadmium generated by the charge reaction also decreases. Then, he is trying to plaster with carbon only the cadmium negative electrode arranged at the outermost periphery of a spiral electrode object in this invention.

[0011] Thus, if only the portion arranged at the outermost periphery of a cadmium negative electrode is plastered with carbon, the conductivity of this portion will improve, a charge reaction will be promoted, and the amount of generation of metal cadmium will increase. For this reason, contact to the metal cadmium of this portion and oxygen gas becomes easy, and the absorptivity ability of oxygen gas improves. That is, since the whole cadmium negative electrode is not plastered with carbon, but only the portion located in the outermost periphery at the time of being rolled round spirally is plastered and there is no carbon film in the cadmium negative electrode of the inner circumference section, when ** and discharge are performed at high rate (high rate), it is lost that a carbon film checks a reaction, and it does not happen that an overvoltage arises, either. In addition, even if it does not plaster the cadmium negative electrode of the inner circumference section with carbon, since this portion has countered with the positive electrode by both sides, sufficient metal cadmium required for gas absorption is generated, and it can secure a gas absorption function.

[0012] And even if it is the case where only the portion arranged at the outermost periphery of a cadmium negative electrode is plastered with carbon Although it reacts with the oxygen generated at the time of charge, and it becomes a carbonic acid root, and this carbon may melt into the alkali electrolytic solution, may invite the fall of the concentration of the electrolytic solution and may cause the fall of cell capacity after all when there are too many amounts of application of carbon The fall of cell capacity can be prevented now by considering the amount of application of carbon as 0.005-0.6mg of unit area (cm2) hits. Thus, even if it is little carbon, by plastering only the portion arranged at the outermost periphery of the spiral electrode object wound spirally [a cadmium negative electrode], the fall of carbon concentration can be suppressed, conductivity can be maintained and an oxygen gas absorption reaction can be promoted.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Subsequently, the gestalt of operation of this invention is explained in following sequence. [0014] 1. After forming a nickel sintering porous body (80% of porosity) in production **** of a cadmium negative electrode, and the surface of the plate axis which consists of a punching metal, it is filled up with the cadmium active material of the specified quantity in a nickel sintering porous body by the chemistry impregnation method. That is, after sinking a nickel sintering porous body into a cadmium nitrate, it is filled up with the cadmium active material (negative-electrode active material which makes cadmium hydroxide a subject) of the specified quantity in a nickel sintering porous body by performing alkali treatment and repeating the production process of making cadmium hydroxide generate several times. Subsequently, the electrode filled up with this active material is arranged in an alkali aqueous solution (for example, potassium-hydroxide aqueous solution (KOH)), after degassing by performing charge and discharge, it rinses and dries and the base negative electrode 10 is created.

[0015] an example 1 -- when it winds spirally through the positive electrode and separator which do not have this base negative electrode 10 a drawing example, the carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 3.00 weight section as carbon powder in the surface of the outermost periphery 11 used as the outermost periphery of a spiral electrode object to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.03 mg/cm2 adheres to both sides of the outermost periphery 11 per unit area. Then, it dries and the negative electrode a of an example 1 is produced.

[0016] The aqueous solution which made all the surfaces 11 and 12 of the base negative electrode 10 mentioned above example of comparison 1 distribute the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder to the water 100 weight section is applied. A negative electrode without this carbon is dried and the negative electrode b of the example 1 of a comparison is produced.

[0017] The carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 3.00 weight section as carbon powder in all the surfaces 11 and 12 of the base negative electrode 10 mentioned above example of comparison 2 to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.03 mg/cm2 adheres to the **** surface of the base negative electrode 10 per unit area. Then, it dries and the negative electrode c of the example 2 of a comparison is produced.

[0018] the carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 3.00 weight section as carbon powder in the inner circumference when winding spirally through the positive electrode and separator which do not have the base negative electrode 10 mentioned above example of comparison 3 a drawing example, and the becoming surface of the inner circumference section-12 to the water-100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.03 mg/cm2 adheres to both sides of the inner circumference section 12 per unit area. Then, it dries and the negative electrode d of the example 3 of a comparison is produced.

[0019] 4. Perform Preliminary Charge (Precharge) of Specified Quantity to Four Kinds of Cadmium Negative Electrodes of a, B, C, and D Which were Produced as Mentioned above by Partial Charge. Production of Closed Mold Nickel Cadmium Battery -- In this way, **** the cadmium negative electrode and sintering type nickel positive-electrode board which

precharged so that it may counter through the separator made of a nylon nonwoven fabric, and it considers as four kinds of spiral electrode objects. After inserting four kinds of these spiral electrode objects into a sheathing can, respectively, 30% of the weight of a potassium-hydroxide aqueous solution (KOH) is poured in and sealed. Four kinds of nickel cadmium batteries (nominal capacity is the thing of 1700mAh(s)), Cell A (example 1), Cell B (example 1 of a comparison), Cell C (example 2 of a comparison), and Cell D (example 3 of a comparison), were produced.

imparterer inpuriposposposa en acentente.

[0020] 5. an internal-pressure rise trial -- after charging with the current of 9A with the room temperature (25 degrees C) and exceeding peak voltage using the occasion and four kinds of nickel cadmium batteries of A, B, C, and D which were produced as mentioned above, when voltage fell only by 10mV, voltage was cut (- delta V method) and the internal pressure of the cell in a peak voltage time was measured, a result as shown in the following table 1 was brought.

[0021]

[A table 1]

電池種類	電池A	電池B	電池C	電池D	
電池内圧 (MPa)	0.25	0.60	0.22	0.50	

[0022] If it is in the cell using the cadmium negative electrode which has not applied carbon like Cell B (example 1 of a comparison) so that more clearly than the above-mentioned table 1, cell internal pressure is very high, but if it is in the cell using the cadmium negative electrode which applied carbon like Cell A (example 1), Cell C (example 2 of a comparison), and Cell D (example 3 of a comparison), cell internal pressure decreases. However, since Cell D (example 3 of a comparison) has plastered with carbon only the inner circumference section 12 which sufficient metal cadmium required for gas absorption generates, the reduction effect of an internal pressure rise is also known by that it is small.

[0023] If it is in the cell using the cadmium negative electrode which plastered only the outermost periphery 11 used as the outermost periphery with carbon on the other hand when it considers as a spiral electrode object like Cell A (example 1) In order that the conductivity of the outermost periphery 11 which only a positive electrode and one side have countered may improve, it turns out that sufficient metal cadmium required for gas absorption is generated, and the reduction effect of an internal pressure rise of an EQC is mostly acquired with the cell C (example 2 of a comparison) which plastered the whole cadmium negative electrode with carbon.

[0024] 6. a cycle trial -- discharge after cutting voltage (- delta V method) and stopping charge for 1 hour until cell voltage is set to 0.8V with the current of 15A, when voltage falls only by 10mV, after charging with the current of 9A with the room temperature (25 degrees C) and exceeding peak voltage using the occasion and four kinds of nickel cadmium batteries of A, B, C, and D which were produced as mentioned above. Then, after stopping discharge for 1 hour, when the cycle trial of charging on the again same conditions as the above was performed, a result as shown in drawing 2 was brought. In addition, drawing 2 shows the cell capacity to the number of charge-and-discharge cycles.

[0025] As for Cell B (example 1 of a comparison), Cell C (example 2 of a comparison), and Cell D (example 3 of a comparison), it turns out that cell capacity has deteriorated so that more clearly than drawing 2. It originates in this having the bad gas absorption engine performance, when Cell B (example 1 of a comparison) used the cadmium negative electrode which has not applied carbon, a cell internal pressure rise arises, and the electrolytic solution inside a cell is considered that it was emitted out of the cell and the fall of cell capacity arose in connection with the relief valve having operated.
[0026] Moreover, if it is in the cell D (example 3 of a comparison) which plastered with high-concentration carbon the inner circumference section 12 of the spiral electrode object of the cell C (example 2 of a comparison) which plastered the whole cadmium negative electrode with high-concentration carbon, and a cadmium negative electrode The oxygen gas which occurred at the time of charge reacts with carbon, and serves as a carbonic acid root, and this carbonic acid root is considered that it melted into the alkali electrolytic solution, the fall of electrolytic-solution concentration was invited, and cell capacity deteriorated.

[0027] On the other hand, it turns out that Cell A (example 1) does not have deterioration of the cell capacity by the charge-and-discharge cycle. If the cadmium negative electrode which plastered with carbon the outermost periphery 11 which becomes the outermost periphery is used when it considers as a spiral electrode object like Cell A (example 1), in order that the amount of application of the carbon as the whole cadmium negative electrode may decrease, the reaction of this of the oxygen gas and carbon which were generated at the time of charge decreases, and it is considered that there are also few amounts of generation of a carbonic acid root, and capacity does not deteriorate.

[0028] 7., when it winds spirally through the positive electrode and separator which do not have the base negative electrode 10 which the amount of carbon application mentioned above examination example 2 a drawing example On the surface of the outermost periphery 11 used as the outermost periphery of a spiral electrode object The carbon aqueous solution in which the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1:00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 0.3 weight section as carbon powder were dissolved to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.003 mg/cm2 adheres to both sides of the outermost periphery 11 per unit area. Then, it dries and the negative electrode e of an example 2 is produced.

[0029] when it winds spirally through the positive electrode and separator which do not have the base negative electrode 10 mentioned above example 3 a drawing example, the carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene

(PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 0.5 weight section as carbon powder in both the surfaces of the outermost periphery 11 used as the outermost periphery of a spiral electrode object to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.005 mg/cm2 adheres to both sides of the outermost periphery 11 per unit area. Then, it dries and the negative electrode f of an example 3 is produced.

[0030] when it winds spirally through the positive electrode and separator which do not have the base negative electrode 10 mentioned above example 4 a drawing example, the carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 60 weight section as carbon powder in both the surfaces of the outermost periphery 11 used as the outermost periphery of a spiral electrode object to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 0.6 mg/cm2 adheres to both sides of the outermost periphery 11 per unit area. Then, it dries and the negative electrode g of an example 4 is produced.

[0031] when it winds spirally through the positive electrode and separator which do not have the base negative electrode 10 mentioned above example 5 a drawing example, the carbon aqueous solution made to dissolve the polytetrafluoroethylene (PTFE) 1.00 weight section as a binder and the acetylene black (DENKI KAGAKU KOGYO make: DIN turnip rack) 100 weight section as carbon powder in both the surfaces of the outermost periphery 11 used as the outermost periphery of a spiral electrode object to the water 100 weight section is applied. By application of this carbon aqueous solution, the carbon of 1 mg/cm2 adheres to both sides of the outermost periphery 11 per unit area. Then, it dries and the negative electrode h of an example 5 is produced.

[0032] Subsequently, preliminary charge (precharge) of the specified quantity is performed to four kinds of cadmium negative electrodes of e, f, g, and h which were produced as mentioned above by partial charge. In this way, **** the cadmium negative electrode and sintering type nickel positive-electrode board which precharged so that it may counter through the separator made of a nylon nonwoven fabric, and it considers as four kinds of electrode objects. After inserting four kinds of these electrode objects into a sheathing can, respectively, 30% of the weight of a potassium-hydroxide aqueous solution (KOH) is poured in and sealed. Four kinds of nickel cadmium batteries (nominal capacity is the thing of 1700mAh(s)), Cell E (example 2), Cell F (example 3), Cell G (example 4), and Cell H (example 5), were produced.

[0033] Subsequently, after charging with the current of 9A with the room temperature (25 degrees C) and exceeding peak voltage using four kinds of nickel cadmium batteries of E, F, G, and H which were produced as mentioned above, when voltage fell only by 10mV, voltage was cut (- delta V method) and the internal pressure of the cell in a peak voltage time was measured, a result as shown in the following table 2 was brought. In addition, in a table 2, the cell A (example 1) mentioned above is shown collectively.

[0034]

[A table 2]

電池種類	電池A	電池E	電池F	電池G	電池H
電池内圧 (MPa)	0.25	0.58	0.40	0.25	0.24

[0035] Although cell internal pressure is decreasing, as for Cell E (example 2), Cell A (example 1), Cell F (example 3), Cell G (example 4), and Cell H (example 5) are known by that cell internal pressure is increasing so that more clearly than the above-mentioned table 2. This Cell A (example 1: the coating weight of carbon 0.03mg/cm 2 things) Cell F (example 3: the coating weight of carbon thing of 0.005 mg/cm2) Like Cell G (example 4: the coating weight of carbon thing of 0.6 mg/cm2), and Cell H (example 5: the coating weight of carbon thing of 1 mg/cm2) If there are many amounts of carbon with which the outermost periphery 11 was plastered when it considers as a spiral electrode object, since carbon concentration is also high, it will be thought that sufficient metal cadmium required for gas absorption generates.

[0036] On the other hand, like Cell E (example 2: the coating weight of carbon thing of 0.003 mg/cm2), if there are few amounts of carbon with which the outermost periphery 11 was plastered when it considers as a spiral electrode object, since carbon concentration is also low, it will think for sufficient metal cadmium required for gas absorption not to generate. [0037] Subsequently, it discharges after cutting voltage (- delta V method) and stopping charge for 1 hour until cell voltage is set to 0.8V with the current of 15A, when voltage falls only by 10mV, after charging with the current of 9A with the room temperature (25 degrees C) and exceeding peak voltage using four kinds of nickel cadmium batteries of E, F, G, and H which were produced as mentioned above. Then, after stopping discharge for 1 hour, when the cycle trial of charging on the again same conditions as the above was performed, a result as shown in drawing 3 was brought. In addition, in drawing 3, the cell capacity to the number of charge-and-discharge cycles is shown, and the cell A (example 1) mentioned above is shown collectively.

[0038] It turns out that deterioration of capacity [in / in Cell A (example 1: the coating weight of carbon thing of 0.03 mg/cm2), Cell F (example 3: the coating weight of carbon thing of 0.005 mg/cm2), and Cell G (example 4: the coating weight of carbon thing of 0.6 mg/cm2) / a charge-and-discharge cycle] is not accepted so that more clearly than $\frac{drawing 3}{drawing 3}$. This is considered that the accumulated capacity in which the amount of application of the carbon as the whole cadmium negative electrode decreases does not deteriorate.

[0039] On the other hand, deterioration of capacity [in / in Cell E (example 2: the coating weight of carbon thing of 0.005 mg/cm2) and Cell H (example 5: the coating weight of carbon thing of 1 mg/cm2) / a charge-and-discharge cycle] is accepted. It is thought that originated in the gas absorption engine performance falling, the cell internal pressure rise arose, the electrolytic solution inside a cell was emitted out of the cell in connection with the relief valve having operated, and the fall of cell capacity produced it since there was little coating weight of carbon as 0.005 mg/cm2 if this was in Cell E. Moreover, if it is in Cell H, since there is much coating weight of carbon as 1 mg/cm2, the oxygen gas which occurred at the time of charge reacts with carbon, and serves as a carbonic acid root, and this carbonic acid root is considered that melted into the alkali electrolytic solution, invited the fall of electrolytic-solution concentration, and cell capacity fell.

[0040] This shows that it becomes possible [controlling the evil by application of carbon, if 0.005-0.6mg/of coating weight of carbon is made into the range of 2 cm] to raise the oxygen gas absorptivity ability at the time of high current charge and discharge.

[0041] If it is in the cadmium negative electrode for alkaline batteries of this invention as mentioned above, he is trying to plaster with carbon only the cadmium negative electrode arranged at the outermost periphery of a spiral electrode object. Thus, since he is trying to plaster with carbon only the portion arranged at the outermost periphery of a cadmium negative electrode, the conductivity of this portion improves, a charge reaction is promoted, and the amount of generation of metal cadmium increases.

[0042] For this reason, contact to the metal cadmium of this portion and oxygen gas becomes easy, and the absorptivity ability of oxygen gas improves. That is, since the whole cadmium negative electrode was not plastered with carbon, but only the portion located in the outermost periphery at the time of being rolled round spirally is plastered and there is no carbon film in the cadmium negative electrode of the inner circumference section, when ** and discharge are performed at high rate (high rate), it is lost that a carbon film checks a reaction, and it does not happen that an overvoltage arises, either. Consequently, while oxygen gas absorptivity ability improves, deterioration of the capacity accompanying ** and a discharge cycle can also be prevented.

[0043] In addition, in the operation gestalt mentioned above, although the example using acetylene black as carbon was explained, even if it uses the carbon of other classes, such as KETCHIEN black, it is checking that the same result is obtained.

[Translation done.]